

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10007811 A**(43) Date of publication of application: **13.01.98**

(51) Int. Cl.

C08J 5/04(21) Application number: **08161226**(22) Date of filing: **21.06.96**(71) Applicant: **KURARAY CO LTD**(72) Inventor:
HANAMORI ICHIRO
NAKAHARA HISASHI
OMORI AKIO
KITAGAWA KIYOSHI
SASAGAWA EIICHI**(54) STAPLE FIBER FOR REINFORCING RUBBER****(57) Abstract**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fiber for reinforcing a rubber, hardly mutually entangling the fiber when adding and mixing thereof with the rubber and especially improved in reinforcing effects.

SOLUTION: This staple fiber for reinforcing a rubber is

a mixed spinning fiber with a cross-section thereof having an island-in-sea structure and is fibrillated with a mechanical shear force applied to the fiber when kneading the rubber or carrying out the molding and extruding thereof. Either one of the sea component and the island component is a polyvinyl alcoholic polymer and the other is an acrylonitrile-based polymer.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-7811

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/04	C E Q		C 0 8 J 5/04	C E Q

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平8-161226	(71) 出願人	000001085
(22) 出願日	平成8年(1996) 6月21日		株式会社クラレ
			岡山県倉敷市酒津1621番地
		(72) 発明者	花森 一郎
			岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社ク
			ラレ内
		(72) 発明者	中原 寿
			岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社ク
			ラレ内
		(72) 発明者	大森 昭夫
			岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ
			レ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム補強用短繊維

(57) 【要約】

【課題】 ゴムに添加・混合する際に繊維同志の絡み合いが少ない、かつ補強効果に極めて優れたゴム補強用繊維を提供する。

【解決手段】 繊維横断面が海島構造を有し、ゴム混練時または成型押し出し時に、繊維にかかる機械的剪断力によりフィブリル化される混合紡糸繊維であって、海成分と島成分のいずれか一方がポリビニルアルコール系ポリマーで、他方がアクリロニトリル系ポリマーであるゴム補強用海島構造繊維。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム状ポリマーからなるマトリックスに短繊維状で混合分散されて用いられる繊維であって、その繊維が、少なくともポリビニルアルコール系ポリマー（A）とアクリロニトリル系ポリマー（B）からなり、かつその繊維断面が海島状であり、AまたはBのいずれかが島成分、他方が海成分で、A/Bの重量比が90/10～20/80であり、さらにその繊維は機械的剪断力によってフィブリル化するゴム補強用短繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はマトリックス・ゴムの補強に好都合な繊維素材を提供するもので、本発明繊維により補強されたゴムは、各種伝達ベルト、タイヤ、ホース、ガasket、ダイヤフラム、ピストンキャップ、自動車の外装部品等に利用可能である。

【0002】

【従来の技術】 ゴム、樹脂、コンクリートおよびアスファルト等は、それ単体で使用される場合もあるが、単体では引張・曲げ強度、モジュラスおよび摩耗等の性能が不十分のため、用途によっては有機あるいは無機のショートカット繊維を添加・混合・分散して補強するいわゆる繊維補強が広く実施されている。この際の補強用繊維は、ゴム、樹脂、コンクリートおよびアスファルト等のマトリックスより、高い強度、モジュラス、タフネスを有することが基本的選択基準であるが、補強効果を十分に発揮するためには繊維とマトリックス間の接着力と繊維のマトリックス中における均一分散が重要である。この接着力確保の手段における従来技術は、大別して、次の二方法が提案されている。

【0003】 ひとつ目の方法は、使用するショートカット繊維の繊維度を細くまたは繊維長を長くし、繊維長さを繊維径で除したアスペクト比を大とし、繊維1本の強度当たりのマトリックス接触面積を増大し、物理的に接着するもので、コスト面で有利で、また、補強効果がマトリックス、繊維素材に影響されにくく、さらには、湿度等の環境に対する接着力変化が少ない等の長所を有している。しかし、この方法には、大きな欠点がある。すなわち、アスペクト比を大きくすると、繊維同士が絡み合いマトリックス内で均一な繊維分散を不可能とするため、ごく少量の繊維配合によるわずかな補強向上で満足し得る等のごく限定された用途に対してのみ適用されているにすぎない。

【0004】 ふたつ目の方法は、繊維表面に対して、レゾルシン・ホルムアルデヒド・ラテックス処理（RFL）、イソシアネート、エポキシ樹脂、シラン系等の処理を施し、化学的に接着力を高める方法である。現在、この方法が汎用的に採用されているが、この化学的接着処理に比較的大なる費用を要し、また、繊維およびマトリックスによっては十分な接着力が得られないケースが

あり、さらには、RFLに代表される接着処理方式では水濡れにより、接着力を大幅に減ずる欠点を有している。

【0005】 一方、マトリックス内における補強繊維の分散は、繊維あるいはマトリックスの種類により差があるが、繊維長さを直径で除した値で表示されるアスペクト比で、その良否が決定され、通常30～1000、より好ましくは500以下が要求される。

【0006】 以上より、繊維補強の理想的技術は、繊維素材あるいはマトリックス素材には影響せず、また乾湿でも補強効果に差が少なく、さらには比較的低コストで、これを可能とする技術であるが、従来技術は前述したごとく種々の欠点を有しながら実用されているのが現状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来技術の問題を解消したもので、その主旨とするところは、分散性が良好な範囲のアスペクト比のカット糸を用い、とくにゴムをマトリックスする場合に顕著な補強効果を発揮し、その効果はゴム種類にはほとんど関係なく、さらに、化学的な接着処理を省略しても、高度の接着力を確保する全く新規な補強用繊維を提案するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、マトリックス中への繊維添加・分散時には、前述の分散性良好なアスペクト比の繊維形状で実施、混練・成型段階等のほぼ最終に近い加工段階で、その繊維を分割・細径化させることにより、分散と接着の双方を両立し、また、この接着方式が物理的な繊維～マトリックスの濡れによるものであるため、水分等による物性差もほとんどない優れた補強用短繊維となり得ること及びその繊維として特定のポリマーの組合せからなる繊維が極めて顕著な優れた結果をもたらすことを見出し本発明を完成した。

【0009】 すなわち、本発明は、ゴム状ポリマーからなるマトリックスに短繊維状で混合分散されて用いられる繊維であって、その繊維が、少なくともポリビニルアルコール系ポリマー（A）とアクリロニトリル系ポリマー（B）からなり、かつその繊維断面が海島状であり、AまたはBのいずれかが島成分、他方が海成分で、A/Bの重量比が90/10～20/80であり、さらにその繊維は機械的剪断力によってフィブリル化するゴム補強用短繊維である。

【0010】 ここで、本発明の補強用短繊維は、その横断面が海島状であること、すなわち繊維構成ポリマーの少なくとも1種が海成分、そして他の1種又は2種以上が島成分となっている多成分系繊維である必要があり、これは、繊維添加・分散時に分散性良好なアスペクト比、すなわち比較的低いアスペクト比を保有し、その後の加工段階で繊維の分割・細径化を生じ優れた補強効果を得るために必須条件である。この繊維は、機械的剪断

力を受けた際に分割・細径化が生じる必要があり、これは補強効果を発揮するための繊維表面積を確保するためである。分割・細径化後の平均径が $5\mu\text{m}$ 以下、特に $0.03\sim 3\mu\text{m}$ であると好ましく、 $0.1\sim 1.5\mu\text{m}$ であると一層好ましい。

【0011】分割・細径化後の平均径が $5\mu\text{m}$ を越えると補強効果発揮のために要求される繊維表面積が減少し、結果的には、補強が不十分となる。この分割細径化を得るための繊維は海／島状の構成を有している必要があり、とくに、そのポリマーがポリビニルアルコール系（A）とアクリロニトリル系ポリマー（B）で構成されており、一方が島成分、他方が海成分となっているとゴムとの接着性が優れるのでより好ましい。さらには、前述のポリマー重量比A/Bが $90/10\sim 20/80$ で構成され、かつ、分割・細径化後の太さが平均 $0.03\sim 3\mu\text{m}$ 、さらには、 $0.1\sim 1.5\mu\text{m}$ であるともっと好ましい。

【0012】またポリビニルアルコール系のポリマーは、それから得られる繊維が極めて高い強度を有していることより用いられるが、それとともにアクリロニトリル系ポリマーが用いられる。ポリビニルアルコール系ポリマーとアクリロニトリル系ポリマーの組み合わせは、繊維の分割・細径化や高強度の点で好ましく、さらにポリビニルアルコール系繊維の製造方法として湿式紡糸方法で代表される溶剤紡糸方法が用いられるが、その際の紡糸原液の溶媒としてジメチルスルホキシド（DMSO）が用いられる場合には、アクリロニトリル系ポリマーもDMSOに可溶性であるため、製造の点からもポリビニルアルコール系ポリマーとアクリロニトリル系ポリマーの組み合わせが好ましい。

【0013】ポリビニルアルコール系ポリマーとしては、完全ケン化されたものであっても、部分ケン化されたものであっても、さらに他のモノマーを共重合したものでよい。アクリロニトリル系ポリマーとしては、アクリロニトリルを70モル%以上有していればよく、したがって例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル類、酢酸ビニルや酪酸ビニルなどのビニルエステル類、塩化ビニルなどのビニル化合物類、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸類、スルホン酸含有ビニル化合物などのモノマーや、ブタジエン、イソブレン等のゴムと共加硫し得るモノマー等で共重合されていてもよい。原液溶媒に対する溶解性を向上させるためには、PANホモポリマーよりも、他のモノマーを $0.5\sim 10$ モル%、さらに好ましくは $2\sim 8$ モル%共重合させたアクリロニトリル系ポリマーが好ましい。

【0014】本発明の短繊維は、海成分ポリマーと島成分ポリマーを共通溶媒に溶解し、湿式紡糸又は乾式紡糸したのち、湿延伸し（乾式紡糸の場合には用いる必要が

ない）、さらに乾熱延伸するのが好ましい。繊維の強度を高め、より優れた分割・細径化を達成するためには、延伸倍率を高めるのが好ましい。繊維の太さとしては、 $0.5\sim 20$ デニール、より好ましくは $1\sim 10$ デニールの範囲である。

【0015】本発明繊維が使用し得るマトリックス・ゴム種は、なんら限定されず、たとえば天然ゴム（NR）、スチレン・ブタジエン・ゴム（SBR）、クロロブレン・ゴム（CR）、エチレン・プロピレン・ジエン・ゴム（EPDM）等が使用可能である。また、本発明に加え、フィブリル化前の繊維に従来技術のRFL、イソシアネート等の接着処理を併用することも、本発明の効果を減ずるものではなく、より高い接着力が得られる点で好ましい。さらには、本発明繊維は、糸全断面が分割・細径化しても、あるいは、幹を残して、その周辺のみが分割・細径化しても良く、後者の部分分割・細径化はマトリックス中で繊維の絡み合いが少なく、より好ましい。また、剪断力が加わった際の分割・細径化は、 $1\times 10^{-5}\text{sec}^{-1}$ 以上の剪断速度で主に生じることが繊維の均一分散の点でより好ましく、極めて弱い剪断力で分割すると加工方式によっては、繊維が絡み合い分散に問題を生じる。

【0016】つぎに、本発明繊維を用い、ゴムをマトリックスとする繊維補強物の生産方法例を説明する。まず、本発明の海／島状繊維をギロチン・カッター等により、従来技術と同様な $30\sim 1000$ のアスペクト比にカットしてショートカット繊維（短繊維）を得る。ついで、ゴム、加硫剤、加硫促進剤、安定剤、カーボン、プロセスオイル等の公知のゴム配合物と上記ショートカット糸を計量し、バンバリーで素練りし、オープン・ロールのゴム素練ロールで混練後、この工程後に、ゴムシートを得る場合は、カレンダー・ロールを、あるいは、成型物の場合は射出、押し出し成型機により、加工して製品とする。なお、アスペクト比とは、繊維長を繊維断面積相当円の直径で割った値である。

【0017】この際、ゴム素練ロール、カレンダーのロール間隙、回転速度比を調整あるいは射出、押し出し成型機工程では、ゴム吐出量、押し出しスクリュウの溝構造、回転速度あるいは金型部へのゲート・隙間を調節し、いずれかの工程で $1\times 10^{-5}\text{sec}^{-1}$ 以上の剪断速度の剪断力を加え、繊維を分割細径化し、良好な性能を有する繊維補強ゴム製品が得られることになる。 $1\times 10^{-5}\text{sec}^{-1}$ 未満の剪断速度での分割細径化は繊維製造段階あるいはギロチン・カッター工程等のゴム製品生産前の準備工程でも生じ、ゴム中での繊維分散に問題が生じ、好ましくない。また、本発明のショートカット繊維添加をバンバリー後のオープンロール等あるいは、射出、押し出し成型機工程等の後工程で実施することも、分割細径化による繊維絡み合いに基づく、分散悪化を防止する点で好ましい。さらには、本発明の繊維をゴム中

5

に高充填したいわゆるマスターバッチ化し、これを上記のオープンロール等の加工工程で添加することも、本発明の効果を減ずるものではなく、より好ましい。

【0018】

【実施例】以下、実施例により、本発明を説明する。なお、繊維の分割後の平均径は、フィブリル化された繊維の顕微鏡写真をとり、この写真に任意の直線を引き、この直線を横切る繊維の横切る箇所での繊維幅を求め、この値を20個求めて、その相加平均を求めたものである。

【0019】実施例1

重合度1750、けん化度99.9モル%のポリビニルアルコール（以下PVAと略記する）とメチルメタクリレート5モル%共重合したアクリロニトリル系ポリマー（PANと略す）をジメチルスルホキシド（DMSO）に溶解し、80℃で8時間窒素気流下200rpmで攪拌混合溶解し、PVA/PANの重量比が60/40でポリマー濃度が20重量%の混合紡糸原液を得た。この原液は、肉眼で観察すると不透明であり、またこの原液を相構造を観察すると2~8μmの粒子径を有する相構造を有しており、熱水処理によりPVA成分が分散媒成分（海成分）でPAN成分が分散成分（島成分）となっていることを確認した。この原液を、孔数1000ホール、孔径0.08mmφの紡糸口金を通じ、DMSO/メタノールの重量比が45/55で、温度5℃の凝固浴中に湿式紡糸し、3倍の湿延伸を施し、糸中のDMSOをメタノール抽出した後、80℃で熱風乾燥し、230℃で全延伸倍率16倍の乾熱延伸を行い、1800d/1000fのPVA/PANブレンド繊維を得た。この繊維の強度は8.5g/d、ヤング率は180g/dであった。この繊維をギロチンカッターを用い、2mmにカットした。同様に、繊維を構成するPVAとPANの比率を表1に示すように種々変更してPVA/PANブレンド繊維を得て、カットし、補強用繊維とした。

* 【表1】

No.	補強繊維	繊維分割	繊維補強シートの性能				備考
	PVA/PAN RFL	後径(μm)	強度(MPa)	伸度(%)	破断面		
0	補強繊維なし	—	0.5	125%以上	—	対象、ゴムシート	
1	100/0	なし	1.5	10	×	比較例	
2	100/0	あり	8.7	58	○	従来技術例	
3	95/5	なし	1.8	15	×	比較例	
4	60/40	なし	10.0	59	○	本発明例	
5	40/60	なし	9.8	55	○	本発明例	
6	10/90	なし	1.2	15	×	比較例	

【0023】注1

・繊維の分割後径：未加硫ゴム・シートよりベンジンをを用い、ゴムを溶解除去して得た繊維を顕微鏡観察し、前記した方法で分割細径化したファイバー径を求めた。

・破断面：引張試験後の破断面における糸/ゴム界面を観察し、以下で表示

○：糸抜けなし、×：ほぼすべての糸が糸抜け

【0024】

【発明の効果】本発明はゴムに代表されるマトリックスの単繊維による補強に関するもので、マトリックス中へ

6

*【0020】SBR/NR=1/1をマトリックスとし、7.5inφ×2本ロールの一方が11.5m/min、他方が13.0m/minの回転速度、ロール間隙10mmで80℃のゴム素練ロールで混練したのち、このショートカット繊維をマトリックスに対し10重量部添加混合し、ついで、この混練物を温度80℃の6inφの逆L型カレンダーを用いて、シート化した。このカレンダーロールはトップの2本が間隙8mm、速度3.7と4.3m/min、トップロールとセンターロールの間隙3mm、センターロール速度4.7m/minおよびセンターロールとボトムローラーの間隙15mm、ボトムロール速度4.8m/minに調整した。この際のトップロールとセンターローラー間の剪断速度は上記条件より、 $2.7 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ であった。このシートは2.5mm厚さであり、その一部採取し、ベンゼンでゴムを溶解し、繊維のみを取り出し、顕微鏡により、繊維の分割・細径化の度合いを観察した。また、このシートを金型に入れ、150℃×15minの条件でプレス加硫し、厚さ2mmの繊維補強ゴムシートを得た。

【0021】この繊維補強ゴムシートについて、100(タテ)×55(幅)×2mm(厚さ)に裁断、引張試験機により、20℃、20mm/minの速度で応力-歪み曲線を求めるとともに、引張破断面を走査型顕微鏡を用いて観察した。一方、現行技術および比較例として、PVA100%の1200デニール/400f糸およびこの糸を公知のRFL接着処理(RFL付着率5%)した糸についても、同様な方法で繊維補強ゴムシートを作成・評価し、結果を表1に示す。なお、得られた繊維No.3と4では、PVAが海成分、PANが島成分を構成しており、繊維No.5では、PVAが島成分、PANが海成分となっていた。

【0022】

* 【表1】

の性能		備 考
度(%) 破断面		
%以上	—	対象、ゴムシート
0	×	比較例
1	×	従来技術例
5	×	比較例
8	×	比較例
9	○	本発明例
9	○	本発明例
5	×	比較例

の繊維添加時は、分散性の良好な30~1000のアスベクト比で実施し、加工工程中の剪断力を利用し、繊維を分割・細径化させ、その極めて大なる表面積により、マトリックスと繊維を強固に接着し、良好なマトリックス補強を得ることができる。このため、従来技術で実施されているRFL、イソシアネート等の繊維に対する化学的な接着処理を省略しても良く、また、その接着性はゴムの種類にもあまり左右されない利点を有している。以上より、本発明はマトリックス中での良好な繊維分散性と優れた接着力を確保する画期的な繊維補強マトリッ

7

8

クスのための繊維素材が提供し得る。また、この際、特殊な工程・処理も必要としないため、コスト面でも従来

技術より優れている。

フロントページの続き

(72)発明者 北川 清
大阪市北区梅田1丁目12番39号 株式会社
クラレ内

(72)発明者 笹川 栄一
大阪市北区梅田1丁目12番39号 株式会社
クラレ内